

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-251969

(43) 公開日 平成9年(1997)9月22日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L	21/304	3 2 1	H 0 1 L 21/304	3 2 1 A
		3 4 1		3 4 1 L
	21/306		21/308	A
	21/308		21/306	B

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-87233

(22) 出願日 平成8年(1996)3月15日

(71) 出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社  
東京都港区赤坂5丁目3番6号

(72) 発明者 佐藤 良英

山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エ  
レクトロン九州株式会社山梨事業所内

(72) 発明者 小宮 隆行

山梨県韮崎市藤井町北下条2381番地の1  
東京エレクトロン山梨株式会社山梨事業所  
内

(72) 発明者 大野 宏樹

山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エ  
レクトロン九州株式会社山梨事業所内

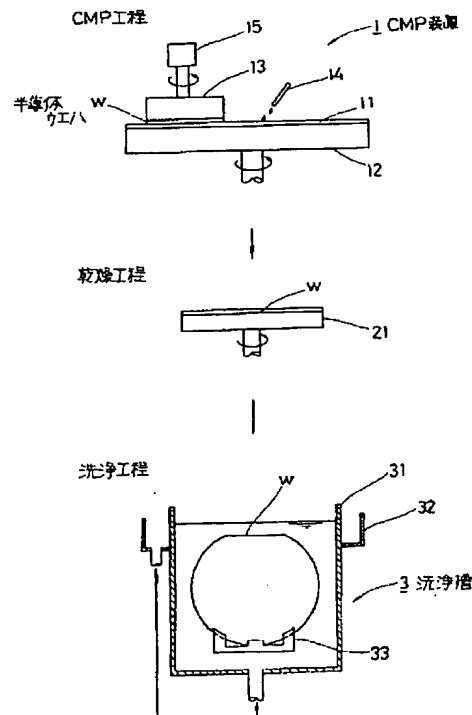
(74) 代理人 弁理士 井上 俊夫

(54) 【発明の名称】 研磨処理後の洗浄用洗浄液及び研磨処理方法

(57) 【要約】

【課題】 被処理基板の金属層を研磨した後、この金属層表面に影響を与えずに、基板表面の残渣を取り除くこと。

【解決手段】 ウエハWの金属層をCMP装置1で研磨した後、乾燥させ、続いて洗浄槽3中の洗浄液に浸漬して洗浄する。洗浄液としては、腐食防止剤と有機溶媒とを兼用するエチレングリコールと、フッ素化合物溶液であるBHFとを4:1の比率で混合したものをを用いる。この洗浄によりウエハW表面の残渣は洗浄液中のフッ素によりエッチングされて除去されるが、この際ウエハWの金属表面にはエチレングリコールの水酸基が電気的に吸着して保護層が形成され、これにより金属層は腐食が抑制される。従ってこの洗浄により、ウエハWの金属層表面に影響を与えず、残渣のみが除去される。



## 1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被処理基板の表面の金属層を研磨体により研磨し、研磨工程の後に前記基板の表面を洗浄するために用いられる洗浄液であって、フッ素化合物溶液と、金属の表面に吸着して前記フッ素化合物による腐食を防止する有機溶媒からなる腐食防止剤と、を含むことを特徴とする研磨処理後の洗浄用洗浄液。

【請求項2】 被処理基板の表面の金属層を研磨体により研磨し、研磨工程の後に前記基板の表面を洗浄するために用いられる洗浄液であって、フッ素化合物溶液と、金属の表面に吸着して前記フッ素化合物による腐食を防止する腐食防止剤と、有機溶媒と、を含むことを特徴とする研磨処理後の洗浄用洗浄液。

【請求項3】 腐食防止剤は、水酸基を備えた有機溶媒からなることを特徴とする請求項1又は2記載の研磨処理後の洗浄用洗浄液。

【請求項4】 有機溶媒は、水酸基を2個以上備えたものであることを特徴とする請求項3記載の研磨処理後の洗浄用洗浄液。

【請求項5】 腐食防止剤は、非イオン系界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の研磨処理後の洗浄用洗浄液。

【請求項6】 腐食防止剤は、多価のアルコール、ケトン、エーテルを含むことを特徴とする請求項1又は2記載の研磨処理後の洗浄用洗浄液。

【請求項7】 被処理基板の表面の金属層を研磨体により研磨する研磨工程と、この工程の後、請求項1又は請求項2記載の洗浄液により前記基板の表面を洗浄する洗浄工程と、を含むことを特徴とする研磨処理方法。

【請求項8】 研磨工程と洗浄工程との間に、基板を乾燥する工程を行うことを特徴とする請求項7記載の研磨処理方法。

【請求項9】 研磨工程と洗浄工程との間に、基板を前記有機溶媒からなる腐食防止剤により洗浄する工程を行うことを特徴とする請求項7記載の研磨処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば半導体ウエハやLCD等の表面の金属膜を研磨した後の表面の洗浄に用いられる洗浄液、及び研磨工程並びに洗浄工程を含む研磨処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの配線を形成する工程の中に、エッチバックと呼ばれる工程がある。エッチバックは、絶縁膜にコンタクトホールを形成し、W（タングステン）やAl（アルミニウム）などの金属膜をウエハ表面全体に成膜した後、不要な部分を削り取って絶縁膜

## 2

例えばシリコン酸化膜を露出させる工程である。この工程は、従来ドライエッチングにより行われていたが、最近においてCMP（chemical mechanical polishing）と呼ばれる研磨プロセスを利用することが検討されている。

【0003】CMPは、回転テーブルにポリウレタンなどの研磨布を貼り付け、この研磨布の表面にシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）を主成分とする研磨剤を用いて半導体ウエハの研磨対象物を研磨する方法であり、そのメカニズムは明確ではないが、化学的、機械的メカニズムの複合効果が研磨メカニズムに大きく関係していると考えられる。この手法によりエッチバックを行えば、ドライエッチングに比べて表面の平滑性が優れているが、表面に金属残渣（削り滓）やCMPの反応生成物が残り、これらが抵抗成分になってしまうので、研磨工程の後、洗浄を行う必要がある。

## 【0004】

【発明は解決しようとする課題】研磨工程後の金属膜表面を洗浄するためには、金属表面に影響を与えずに、表面の金属残渣などを取り除くことが必要であるが、こうした洗浄液について確立されていないのが実情であり、このためエッチバックをCMPで実施化することの弊害になっている。

【0005】本発明はこのような事情の下になされたものであり、金属膜を研磨した後、金属表面に影響を与えずに、表面の金属残渣などを取り除くことを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、被処理基板の表面の金属層を研磨体により研磨し、研磨工程の後に前記基板の表面を洗浄するために用いられる洗浄液であって、フッ素化合物溶液と、金属の表面に吸着して前記フッ素化合物による腐食を防止する有機溶媒からなる腐食防止剤と、を含むことを特徴とする。また請求項2の発明は、被処理基板の表面の金属層を研磨体により研磨し、研磨工程の後に前記基板の表面を洗浄するために用いられる洗浄液であって、フッ素化合物溶液と、金属の表面に吸着して前記フッ素化合物による腐食を防止する腐食防止剤と、有機溶媒と、を含むことを特徴とする。

【0007】請求項3の発明は、請求項1又は2の発明において、腐食防止剤は、水酸基を備えた有機溶媒からなることを特徴とする。請求項4の発明は、請求項3の発明において、有機溶媒は、水酸基を2個以上備えたものであることを特徴とする。請求項5の発明は、請求項1又は2の発明において、腐食防止剤は、非イオン系界面活性剤を含むことを特徴とする。請求項6の発明は、請求項1又は2の発明において、腐食防止剤は、多価のアルコール、ケトン、エーテルを含むことを特徴とする。

## 3

【0008】請求項7の発明は、被処理基板の表面の金属層を研磨体により研磨する研磨工程と、この工程の後、請求項1又は請求項2記載の洗浄液により前記基板の表面を洗浄する洗浄工程と、を含むことを特徴とする。請求項8の発明は、請求項7の発明において、研磨工程と洗浄工程との間に、基板を乾燥する工程を行うことを特徴とする。請求項9の発明は、請求項7の発明において、研磨工程と洗浄工程との間に、基板を前記有機溶媒からなる腐食防止剤により洗浄する工程を行うことを特徴とする。

## 【0009】

【発明の実施の形態】次に本発明の研磨処理方法の実施の形態について説明する。本実施の形態では、図1の工程図に示すように、ウエハW表面の金属層を研磨する研磨工程であるCMP工程(A1)、ウエハWを乾燥させる乾燥工程(A2)、ウエハWを洗浄液で洗浄する洗浄工程(A3)、ウエハWを有機溶媒を用いてリンスする第1リンス工程(A4)、ウエハWを純水を用いてリンスする第2リンス工程(A5)、ウエハWを乾燥させる乾燥工程(A6)を実施することにより研磨処理が行なわれる。

【0010】続いて各工程について説明する。前記CMP工程A1は例えば図2に示すCMP装置1により実施される。このCMP装置1は表面に研磨布11が貼着された回転テーブル12に、ウエハ保持部13に保持したウエハWを所定の圧力で圧接し、研磨液供給部14から研磨液を研磨布11の表面に供給しながら、回転テーブル12を回転させると共に、ウエハ保持部13をモータ15により回転させて、こうしてウエハWを回転テーブル11上で自転させかつ相対的に公転させることによって、ウエハWの研磨が行なわれる。

【0011】ここで研磨すべきウエハの表面構造の一例を図3(a)に示すと、n形(P形)シリコン層40の上に、例えば溝幅0.8 $\mu$ mのコンタクトホール41が形成されたシリコン酸化膜42が形成され、その表面全体に、例えばW(タングステン)層からなる金属層43が形成されている。このようなウエハに前記CMP装置1により研磨処理を行なうと、ウエハW上の金属層43と研磨布11及び研磨液との摩擦や、その摩擦熱による研磨液の成分と金属層43と化学反応等によって金属層43が研磨されていくが、CMP工程A1を終了した段階では、図3(b)に示すように、ウエハW表面には例えば金属層43の削り滓やCMPの反応生成物等の残渣44が付着している。

【0012】続いて乾燥工程A2を実施してウエハWに付着する水分を除去する。この工程は例えば図2に示すように、回転テーブル21上にウエハWを吸着させ、回転テーブル21を高速で回転させることにより行なわれ、これによりウエハWに付着する水分は遠心力により飛散して除去される。このように、洗浄工程A3の前に

## 4

乾燥工程A2を実施するのは、ウエハWに水分が付着したまま洗浄工程を行なうと、後述する洗浄液の水分の組成が変化してしまい、洗浄液によるエッチングのエッチレートが変化して、エッチングが制御できなくなるからである。

【0013】次に洗浄工程A3を実施してウエハW表面の残渣44を洗浄液によりエッチングして除去する。この工程は例えば図2に示すように、例えば内槽31と、この内槽31の上縁部の外側に、内槽31から越流した洗浄液を受容するように設けられた外槽32とを有し、外槽32内の洗浄液を内槽31の底部に循環供給するように構成された洗浄槽3を用い、この洗浄槽3内に洗浄液を供給し、洗浄液内に多数枚のウエハWを保持部材33で保持しながら例えば3~10分間浸漬することにより実施される。

【0014】前記洗浄液はフッ素化合物溶液と、金属層43の表面に吸着してフッ素化合物による腐食を防止する腐食防止剤と、有機溶媒とから構成される場合と、有機溶媒が腐食防止剤を兼用して、フッ素化合物溶液と、腐食防止効果を有する有機溶媒からなる腐食防止剤とから構成される場合とがあり、これらフッ素化合物溶液と腐食防止剤、有機溶媒(あるいはフッ素化合物溶液と腐食防止剤)との混合比率を変化させることによりエッチレートが制御される。

【0015】フッ素化合物溶液としては、例えばフッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)水溶液やフッ酸(HF)、NH<sub>4</sub>FとHFとからなるバッファードフッ酸(BHF)等が用いられる。腐食防止剤としては、エチレングリコール、多価のアルコール、ケトン、エーテル、フェノールや糖類等の界面活性剤特に非イオン性界面活性剤等が用いられ、例えばカテコール等が用いられる。有機溶媒としては例えばジメチルスルフォキシド等が用いられる。なお前記エチレングリコールや多価のアルコール等は、腐食防止剤でもある有機溶媒として使用される。

【0016】そして例えば有機溶媒と腐食防止剤とを兼用した洗浄液を例にとり、洗浄処理について具体的に説明すると、腐食防止剤としてエチレングリコール、フッ素化合物として例えば40%NH<sub>4</sub>F水溶液と50%HF水溶液とを50:1の比率で混合して調整されたBHFを用い、エチレングリコールとBHFとを4:1の比率で混合して洗浄液を調整して、例えば洗浄液の温度を25℃に設定し、2分間洗浄液中にウエハWを浸漬することにより洗浄処理が行われる。

【0017】このように洗浄処理を行うと、フッ素化合物のフッ素(F)によりウエハW表面の残渣44がエッチングされて除去される。この際エチレングリコールの水酸基はウエハWの金属層43の表面に、例えば図4に示すように電気的に吸着され、このため金属層43表面には腐食防止剤の保護層が形成される。従ってこの保護層により金属層43のフッ素によるエッチングが防止さ

## 5

れ、ウエハW表面の残渣44がエッチングされる。

【0018】ここで金属層43の表面に腐食防止剤の保護層を形成するためには、腐食防止剤の水酸基が2つ以上であることが望ましい。水酸基が2つ以上あれば、この2つの水酸基により金属層43表面に吸着されるので腐食防止剤が安定して吸着され保護面を形成するが、水酸基が1つであれば吸着力が弱く、不安定であり、保護面が形成されにくいからである。さらに腐食防止剤の水酸基は、純粋な金属層43の表面に吸着されるため、残渣44に吸着されることはほとんどなく、残渣44のエッチングが腐食防止剤により妨げられるおそれはない。

【0019】この結果、洗浄処理により図3(c)に示すように、ウエハWの金属層43の表面の腐食を抑制しつつ、ウエハW表面の残渣44をエッチングにより除去することができる。またエチレングリコールとBHFとの混合比率やBHFの組成を変化させることにより、洗浄液によるウエハW表面のエッチレートを制御することができる。

【0020】洗浄工程A3終了後、第1リンス工程A4と第2リンス工程A5とを実施するが、これらの工程は例えば前記洗浄槽3と同様のリンス槽を用意し、ここにリンス液を供給して、リンス液中にウエハWを浸漬することにより行われる。第1リンス工程A4では、リンス液として前記有機溶媒からなる腐食防止剤例えばエチレングリコールが用いられ、このリンス液でリンスすることにより、洗浄工程A3にてウエハWに付着した洗浄液がウエハW表面から除去され、洗浄液によるウエハWの腐食が抑えられる。また第2リンス工程A5では純水によりウエハWがリンスされ、この工程終了後乾燥工程A6を実施する。即ち例えば多数のウエハWを保持し、これを高速で回転させて、ウエハWに付着した水分を除去して乾燥させ、このようにしてウエハWを乾燥させた後、ウエハWの研磨処理を終了する。

【0021】このような研磨処理方法では、研磨工程A1によりウエハW表面に残った残渣44を洗浄工程にてエッチングにより除去することができ、ウエハW表面が清浄化される。この際既述のように、ウエハWの金属層43は腐食防止剤により保護されるため、腐食されるおそれはほとんどなく、残渣44のみを確実にエッチングして除去することができる。

【0022】また洗浄工程A3の前に乾燥工程A2を実施しているため、ウエハWに付着して洗浄液に持ち込まれる水分はほとんどなく、これにより洗浄液中の水の比率の変化が抑えられる。ここで洗浄工程では、腐食防止剤により金属層43を保護しているが、完全に腐食を防止することは困難であり、わずかながら酸化膜や金属膜もエッチングされてしまう。従って洗浄液中の水の比率が変化してエッチレートが変わると、エッチングの程度にバラツキが生じ、最終的に得られる酸化膜等の膜厚のバラツキの要因になるおそれがある。このためこのよう

## 6

に洗浄液中の水の比率の変化を抑え、エッチレートの変化を抑えることにより、処理のバラツキを抑えることができる。

【0023】実際に上述の洗浄液を用いて洗浄工程を実施したウエハWの表面をSEMで観察したところ、残渣44は付着していないことが認められ、この洗浄液が研磨処理後のウエハW表面の清浄化に有効であることが確認された。一方洗浄液として、スパッタ後の表面処理で用いられる $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ 等を用いて洗浄を行なった場合にもウエハW表面の観察を行ったが、洗浄後も残渣がかなり付着していることが確認された。

【0024】続いて本発明の他の実施の形態について説明する。本実施の形態は、上述の研磨工程A1を実施した後、乾燥工程A2を実施する代わりに、ウエハWを有機溶媒で洗浄する工程を実施するものである。この工程で使用される有機溶媒は、例えば洗浄液で用いられる腐食防止剤を兼用する有機溶媒と同じもの、例えばエチレングリコールであり、例えば前記洗浄槽3と同様の槽にエチレングリコールを供給し、ここにウエハWを浸漬することにより有機溶媒による洗浄工程が実施される。この実施の形態では、有機溶媒による洗浄により、研磨工程A1によりウエハWに付着した水分等を除去することができ、次に行われる洗浄工程A3の際、洗浄液の水の比率の変化によるエッチレートの変化を抑えて、正確なエッチングを行うことができる。

【0025】以上において本発明では、洗浄工程は洗浄槽中の洗浄液に多数のウエハWを保持部材33で保持して浸漬させる方法に限らず、洗浄液をウエハWにスプレーすることにより行うようにしてもよいし、枚葉式で行うようにしてもよい。また本発明では、洗浄工程を終了後、有機溶媒によるリンス工程を行わずに純水によるリンス工程のみを行うようにしてもよい。また本発明は半導体ウエハに限らず、表面に金属層を有するLCDに対しても適用できる。

## 【0026】

【発明の効果】本発明の洗浄液を用いて、被処理基板の金属層を研磨した後、洗浄を行うと、金属層表面に影響を与えず、基板表面の金属残渣等を除去することができる。また研磨工程と洗浄工程の間に、基板を乾燥する工程や基板を有機溶媒により洗浄する工程を行うと、洗浄液の水の比率の変化によるエッチレートの変化を抑えて正確な金属残渣等のエッチングを行うことができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の一例を示す処理工程図である。

【図2】本発明の実施の形態で用いたCMP装置、洗浄槽等の一例を示す構成図である。

【図3】本発明の実施の形態で用いたウエハの表面の積層構造を示す説明図である。

【図4】本発明の実施の形態で用いたウエハの金属層の

表面に有機溶媒が吸着する様子を示す説明図である。

【符号の説明】

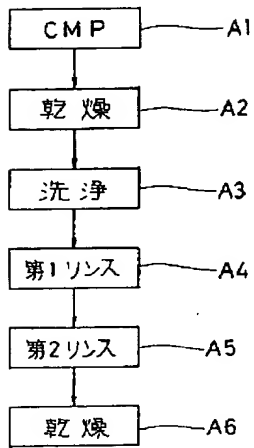
1 CMP装置

3 洗浄槽

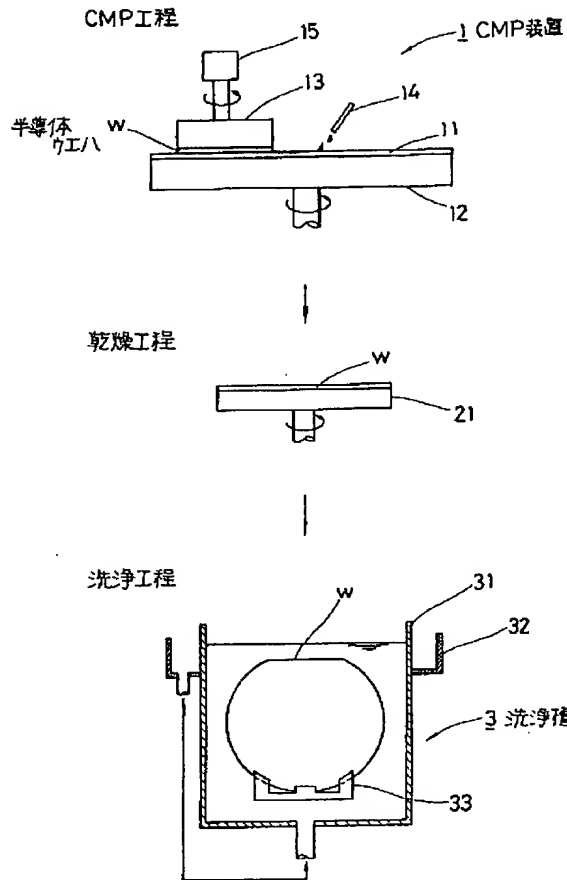
43 金属層

44 残渣

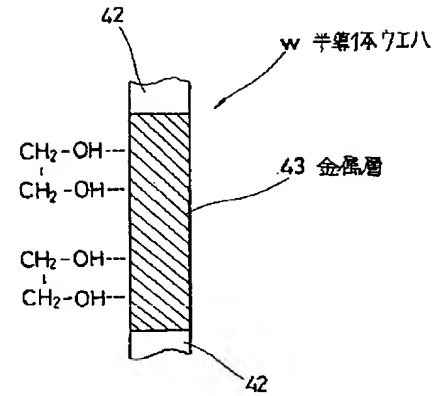
【図1】



【図2】

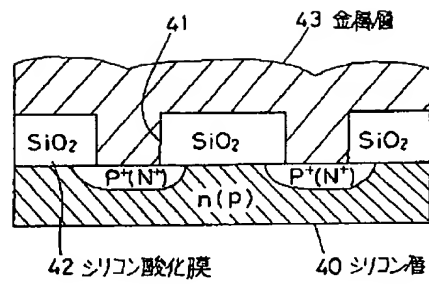


【図4】

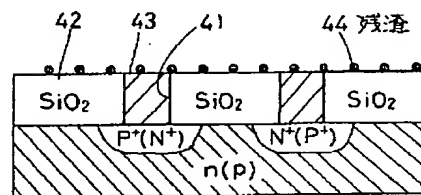


【図 3】

(a)



(b)



(c)

